

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-46252

⑬ Int. Cl. \*

C 08 L 31/04  
C 08 K 5/06

識別記号

LHD  
CAM

厅内整理番号

A-8620-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月27日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物

⑯ 特願 昭61-190927

⑯ 出願 昭61(1986)8月14日

⑰ 発明者	永澤 滋	埼玉県蓮田市椿山4の27の3
⑰ 発明者	野尻 久雄	埼玉県大宮市大字深作288番の6
⑰ 発明者	中井 善積	埼玉県岩槻市大字加倉410番地の11 2号305
⑰ 発明者	荒木 保明	埼玉県大宮市大字御藏1319の4
⑰ 発明者	坂本 栄三	埼玉県浦和市神田587の7
⑰ 発明者	矢ヶ崎 正夫	埼玉県北葛飾郡吉川町吉川団地5番5号305
⑯ 出願人	コニシ株式会社	大阪府大阪市東区道修町2丁目6番地
⑯ 代理人	弁理士 鈴江 武彦	外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物

## 2. 特許請求の範囲

保護コロイドの存在下、酢酸ビニルを乳化重合または乳化共重合して得られる酢酸ビニル樹脂エマルジョンに、3-メチル-3-メトキシプロピノールをさらに含有させたことを特徴とする酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## [ 産業上の利用分野 ]

この発明は、作業性、耐熱性、耐水性、貯蔵安定性等の特性においてすぐれた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物に関する。

## [ 従来の技術 ]

ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を保護コロイドとして用いて、酢酸ビニルモノマーを乳化重合して得られる酢酸ビニル樹脂エマルジョンは、従来、接着剤、塗料、紙加工、繊維加工などに広く使用されている。

## [ 発明が解決しようとする問題点 ]

このように広く用いられている酢酸ビニル樹脂エマルジョンも種々の欠点を有する。すなわち、欠点として、(1)粘度の温度依存性が大きい。すなわち、冬期などの低温時に粘度上昇が著しく、したがって使用しにくく、作業性が悪い。(2)低温造膜性が悪く、フタル酸ジアチル (DBP) などの可塑剤の添加が必要である。したがって得られた皮膜は可とう性になるが強度が弱くなり、耐熱性が低下する。特に冬季用にはDBPの添加量が多くなり、これらの傾向が顕著になる。(3)高濃度にすると粘度上昇が著しく、作業性が悪くて取扱が不便である。(4)低粘度にすると分離沈降し貯蔵安定性が悪い。(5)保護コロイドにポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を用いるので、得られた皮膜は耐水性が悪いなどがあげられる。

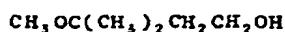
## [ 問題点を解決するための手段 ]

この発明は、上記した従来の酢酸ビニル樹脂エマルジョンの有する種々の欠点を除去し、作業性、耐熱性、耐水性、貯蔵安定性等の特性においてす

ぐれた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物を提供するものである。しかしてこの発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、保護コロイドの存在下、酢酸ビニルを乳化重合または乳化共重合して得られる酢酸ビニル樹脂エマルジョンに、3-メチル-3-メトキシプロピノールをさらに含有させたことを特徴とするものである。

この発明の組成物において、3-メチル-3-メトキシプロピノールの添加率は、好ましくは酢酸ビニル樹脂エマルジョンに対して0.5～20重量%である。添加率が0.5重量%未満であると、添加の効果が少く、一方20重量%を越すと不安定なエマルジョン組成物となりやすくなるので、添加率は上記のように0.5～20重量%の範囲が実用的にみて好適である。

本発明において、酢酸ビニル樹脂エマルジョンに含有させる3-メチル-3-メトキシプロピノールは、化学式



で示され、エチレングリコールモノブチルエーテ

に応じて重合系に炭酸アンモニウム、酒石酸等のpH調整剤をも存在させる。

本発明の組成物を得るために用いられる酢酸ビニルは、酢酸ビニルモノマー単独のみならず、酢酸ビニルモノマーと、これと共に重合し得る他のモノマー、例えばアロピオノン酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとの混合物であってもよい。すなわち、この発明において、酢酸ビニル樹脂エマルジョンは、酢酸ビニルモノマーを乳化重合または乳化共重合することによって得られる。

本発明の組成物を得るために用いられる保護コロイドとしては、通常使用されている重合度100～3,000、ケン化度6.5モル%以上のポリビニルアルコール、α-オレフィン無水マレイン酸などの水溶性高分子が好適に使用される。なおポリビニルアルコールの場合には、水溶性ポリビニルアルコールとケン化度8.5モル%未満の水に溶解しにくいポリビニルアルコールとの混合物を用いてもよい。

ルとは異性体の関係にある。クラレイソプレンケミカル株式会社の商品名ソルフィットがこれに相当する。

酢酸ビニル樹脂エマルジョンに3-メチル-3-メトキシプロピノールを含有させる時期、順序、方法はとくに制限はないが、安定なエマルジョンを得るために、酢酸ビニルの乳化重合の段階で添加含有させるのがもっとも好ましい。また、酢酸ビニル樹脂エマルジョンを得るために酢酸ビニルの乳化重合条件についてもとくに制限はなく、重合温度、重合時間、酢酸ビニルモノマーの添加方法など、従来公知の方法を適用することができる。

この発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、例えば、攪拌機、温度計、滴下装置および送流冷却器を具備した反応容器中に、水および保護コロイドならびに3-メチル-3-メトキシプロピノールを仕込んだ後、加温して適当な温度で、酢酸ビニルモノマーおよび重合触媒を添加し、数時間乳化重合することにより得られる。なお、必要

この発明の組成物を得るために用いられる乳化重合または乳化共重合触媒としては、通常の乳化重合触媒、例えば過硫酸カリ、過硫酸アンモニウムのような過硫酸塩、過酸化水素のような過酸化物およびそれらと還元剤との組合せによるレドックス触媒などが好適である。

#### [作用]

本発明のエマルジョン組成物の特性がすぐれている理由は、3-メチル-3-メトキシプロピノールが優れた乳化剤としての作用を有しているので、乳化重合が容易となり、得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョンの粒子が従来型エマルジョンの粒子と比較して粒子同志の凝集がなく適度に分散していること、また3-メチル-3-メトキシプロピノールが水溶性であるため、水の凍結温度を下げ、かつポリビニルアルコールなどの保護コロイドおよび酢酸ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂などの合成樹脂の良溶剤として作用することなど、従来の溶剤や可塑剤にない優れた特性を有しているためと考えられる。

以上に述べたように、本発明のエマルジョン組成物は、従来のエマルジョンに比較して粒子のゆきがないので高濃度でも比較的低粘度であり、また冬季において粘度上界が少い。さらに、3-メチル-3-メトキシプロピノールの存在により、冬季においてエマルジョン組成物が凍結しにくい。したがって、本発明の組成物は、使用時における作業性がよく、また接着剤として用いた場合、強度に優れ、耐熱性が良好で、塗料、繊維および紙の加工用などに用いた場合には接着強度（結合力）が優れたものである。

## 【実施例】

## 実施例1～6および比較例1～2

攪拌機、温度計、滴下装置および逆流冷却器を具備した反応容器に、第1表に夫々示す量の水、重合度1700でケン化度8.8モル%のポリビニルアルコール（株式会社クラレ製商品名ボバールK-217）、3-メチル-3-メトキシプロピノール、および炭酸アンモニウムを仕込み、攪拌しながら75℃の温度に加温して約30分間攪拌して

用済させたのち、第1表に示す量の10%過酸化アンモニウム水溶液と、酢酸ビニルモノマーとを約2時間をかけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに同温度で約30分間熟成したのち冷却した。

このようにして酢酸ビニルモノマーを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の粘度、蒸発残分および最低造膜温度について測定し、その結果を第1表に示した。

比較のために、実施例4における3-メチル-3-メトキシプロピノールをフタル酸ジアツル（DBP）に置換えた以外は実施例4と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン（比較例1）および実施例1における3-メチル-3-メトキシプロピノールを水に置換えた以外は実施例1と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン（比較例2）につき、夫々、粘度、蒸発残分、および最低造膜温度を実施例1～6と同様の方法で測定し、その結果を第1表に併記した。

第1表

実施例	1	2	3	4	5	6	比較例1	比較例2
水	58.4	57.9	55.9	53.9	48.9	38.9	53.9	58.9
ポリビニルアルコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
炭酸アンモニウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
10%過酸化アンモニウム水溶液	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酢酸ビニルモノマー	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
3-メチル-3-メトキシプロピノール	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0	20.0	DBP 5.0	0
計(%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
蒸発残分 <sup>1)</sup> (%)	40.3	40.7	42.8	44.9	49.8	59.9	44.8	39.1
粘度 <sup>2)</sup> (cps)	30℃ 30.000	27.500	28.750	15.500	3.800	11.750	35.600	33.750
0℃ 135.000	124.000	75.000	48.000	9.800	24.000	180.000	155.000	
粘度上界倍率 <sup>3)</sup> (倍)	4.5	4.5	4.0	3.1	2.5	2.0	5.0	4.6
最低造膜温度 <sup>4)</sup> (℃)	13	10	5	4	0	-5	5	16

注) 1) エマルジョン1gを100℃乾燥機中に60分間放置後テシケータ中に放置して測定。

2) B型粘度計を使用し、0℃では0℃の値を24時間放置後測定。

3) 30℃の粘度と0℃の粘度との比で示す。

4) エマルジョンをガラス板上に塗付して乾燥して0.2mmの皮膜を作る。その皮膜の不透明度の度数を測定した。

第1表の結果より明らかのように、実施例1～6で得られた本発明のエマルジョン組成物は、比較例1および2の従来型酢酸ビニルエマルジョンに比較して粘度の温度依存性が少ない。また、実施例4の本発明の組成物は、この組成物中の3-メチル-3-メトキシプロピノールと同量の可塑剤DBPを含有する比較例1の従来型のエマルジョンにくらべて造膜する効果が大きい。

また、実施例4のエマルジョン組成物と比較例1のエマルジョンについて、夫々の耐熱接着力を測定した。両エマルジョンを、60℃の乾燥機中に1時間放置後取り出し、直ちに耐熱接着力を測定した。測定は、JISK-6804の方法によっておこなった。その結果、実施例4の本発明のエマルジョン組成物の耐熱接着力が4.4kg/cm<sup>2</sup>であったのに対し、比較例1の従来のエマルジョンの耐熱接着力は3.2kg/cm<sup>2</sup>であって、本発明のエマルジョン組成物は従来品にくらべて耐熱性が良好であった。

さらに実施例4に示される酢酸ビニル樹脂エマ

社クラレ製、商品名ポバールKL506)4.8、3-メチル-3-メトキシプロピノール5.8および炭酸アンモニウム0.1gを仕込み、攪拌しながら75℃の温度に加温して約30分間攪拌して溶解させたのち、1.0g過硫酸アンモニウム水溶液1gと酢酸ビニルモノマー5.1gとを徐々に約3時間かけて滴下し、滴下終了後さらに同温度で30分間熟成したのち冷却した。

このようにして酢酸ビニルを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の粘度、蒸発残分を実施例1～6と同様の方法で測定し、その結果を第2表に示した。

比較のために、上記実施例7における3-メチル-3-メトキシプロピノールをDBPに置換えた以外は実施例7と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物(比較例3)につき、粘度および蒸発残分につき実施例1～6と同様の方法で測定し、その結果をも第2表に示した。

ルジョン組成物の粒子構造を、日本電子株式会社製走査電子顕微鏡JSM-T200で観察し、その結果を第1図の電子顕微鏡写真図(倍率7,500倍)に示した。比較のために、比較例1のエマルジョンおよび従来型の酢酸ビニル樹脂エマルジョン[コニシ株式会社製、商品名ポンドCH18(蒸発残分4.1%、粘度30,000cps)]の粒子構造についても上記の電子顕微鏡で観察し、その結果を夫々第2図および第3図の電子顕微鏡図(何れも倍率7,500倍)に示した。

第1図と第2図および第3図とを比較すると、本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、比較例1の酢酸ビニル樹脂エマルジョンおよび従来型酢酸ビニル樹脂エマルジョンと比較して、粒子同志のゆ離がなく適度に分散していることがわかる。

#### 実施例7および比較例3

実施例1～6で用いたと同様の反応容器に、水38.9g、重合度600でケン化度8.0モル%のカルボキシル変性ポリビニルアルコール(株式会

第2表

		実施例7	比較例3
粘度(cps)	30℃	40,000	148,000
	0℃	84,000	384,000
粘度上昇倍率(倍)		2.1	2.6
蒸発残分(%)		59.8	59.7

第2表の結果から明らかのように、実施例7の本発明のエマルジョン組成物は、比較例3の従来のエマルジョンにくらべて温度依存性が小さい。

さらに、実施例7のエマルジョン組成物を、ラワン合板の表面にガラス繊でうすく塗付したところ、蒸発残分(固体分)が59.8%の高濃度品でありながら比較的低粘度であって、容易に塗付することができた。

これに対して、比較例3の従来のエマルジョンは、高粘度のため合板表面に容易に塗付することは困難であった。

#### 実施例8および比較例4～5

実施例1～6で用いたと同様の反応容器に、水

45.8g、ケン化度88モル%で重合度500のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製商品名ポバールK205)4g、3-メチル-3-メトキシプロピノール5gおよび酒石酸0.1gを仕込み、搅拌しながら75℃に加温して約30分間溶解させた後、過酸化水素0.1gを添加してから、酢酸ビニルモノマー-35gを約2時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに水20gを加えて同温度で約30分間熟成したのち冷却した。このようにして酢酸ビニルを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物(実施例4)につき、比較のために上記と同様方法で粘度、蒸発残分および貯蔵安定性を測定し、その結果をも第3表に示した。

一方、反応容器に水35.8g、ケン化度88モル%で重合度500のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製商品名ポバールK205)4g、フタル酸ジアツル(DBP)5gおよび酒石酸0.1g

を仕込み、搅拌しながら75℃に加温して約30分間溶解させた後、過酸化水素0.1gを加えてから酢酸ビニルモノマー-35gを約2時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに水20gを加えて同温度で約30分間熟成したのち冷却した。このようにして酢酸ビニルを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物(比較例4)につき、比較のために上記と同様方法で粘度、蒸発残分および貯蔵安定性を測定し、その結果をも第3表に示した。

## 特開昭

さらに市販の酢酸ビニルエマルジョン(コニシ株式会社製、商品名ヤンドCH3000L)(比較例5)についても、比較のために上記と同様方法で粘度、蒸発残分および貯蔵安定性を測定し、その結果をも第3表に示した。

第3表

	実施例8	比較例4	比較例5
粘度(cps)30℃	150	300	500
蒸発残分(g)	39.1	39.9	40.0
貯蔵安定性	3ヶ月後 異常なし	1ヶ月後 分離沈降した	1ヶ月後 分離沈降した

第3表の結果から、実施例8の本発明のエマルジョン組成物は、低粘度のものでありながら3ヶ月経過後も分離沈降などの異常現象は認められず、貯蔵安定性が良好であった。これに対して比較例4および5の従来のエマルジョンは、何れも1ヶ月後に分離沈降が認められた。

## 実施例9および比較例6

実施例1～6で用いたと同様の反応容器に、水55.8g、ケン化度88モル%で重合度1700のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製商品名ポバールK-217)4gおよび炭酸アンモニウム0.1gを仕込み、搅拌しながら75℃の温度に加温して約30分間搅拌し溶解させた後、10%過

炭酸アンモニウム1gおよび酢酸ビニルモノマー-30gを約2時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後さらにアクリル酸アツル5gを同温度で徐々に加えて乳化共重合をおこなった。このようにして酢酸ビニルとアクリル酸アツルとを乳化共重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョンに、さらに3-メチル-3-メトキシプロピノール5gを加えて同温度で30分間熟成後冷却し、得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物につき、実施例1～6と同様の方法で粘度を測定したところ、30℃で7,200cpsであった。

比較のために、上記実施例9における3-メチル-3-メトキシプロピノールをDBPに置換えた以外は、実施例9と同様にして得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン(比較例6)につき、実施例1～6と同様の方法で粘度を測定したところ、30℃で10,600cpsであった。

上記の実施例9と比較例6との比較から明らかのように、本発明の組成物は、酢酸ビニル樹脂エマルジョンが得られたのちに、3-メチル-3-

メトキシプロピノールを添加含有させても、比較例6の従来品に比較して著しく粘度が低いものである。

10  
実施例 1-2

実施例1～6で用いたと同様の反応容器に水53.9g、重合度1,700でケン化度8.8モル%のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製商品名ポバールK217)4g、重合度1,500でケン化度2.2モル%のポリビニルアルコール(ユニチカ化成株式会社、商品名ユニチカレザンUMR150L)1g、3-メチル-3-メトキシプロピノール5gおよび炭酸アンモニウム0.1gを仕込み、攪拌しながら75℃の温度に加温して約30分間攪拌して溶解させた後、10g過硫酸アンモニウム水溶液1gと酢酸ビニルモノマー35gとを約2時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後さらに同温度で約30分間熟成後冷却した。このようにして酢酸ビニルを乳化重合して得られた酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物につき、塗膜皮膜の耐水性を測定した。

較的に強度が強く、耐熱性に優れている。

(3) 高濃度でも低粘度品が得られ、作業性が良い。

(4) 低粘度で長期保存しても分離沈降せず、貯蔵安定性が良好である。および

(5) エマルジョン組成物から得られる皮膜が耐水性に優れている。

などの優れた特性を有する。

したがって本発明のエマルジョン組成物は、接着剤、塗料、紙加工用品、繊維加工用品および建築土木用品などとして広く諸工業に好適に用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例4に示す本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物の粒子構造を示す電子顕微鏡写真図、第2図は比較例1に示す従来の酢酸ビニル樹脂エマルジョンの粒子構造を示す電子顕微鏡写真図および第3図は他の従来型酢酸ビニル樹脂エマルジョンの粒子構造を示す電子顕微鏡写真図である。

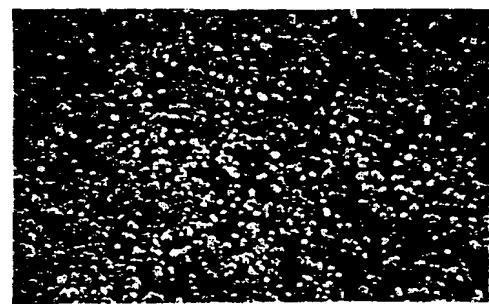
測定方法はつきのとおりである。すなわち、エマルジョン組成物を、ガラス板上に塗付して0.2mm厚の連続皮膜を作成し、室温(20℃)で3日間放置した。このガラス板を皮膜を上にして水平に新聞紙上に置きさせておき、常温の水を1滴皮膜上に落とし、8ポイント活字のひらがな文字が読めなくなるまでの時間を測定した。その結果本実施例のエマルジョン組成物は、3分間通過後も充分活字を読むことができた。なお、比較のために、比較例1のエマルジョンにつき同様の方法で試験したところ、1分間で活字を読むことができなかつた。この結果から明らかのように、本発明のエマルジョン組成物は、耐水性においてもすぐれたものである。

[発明の効果]

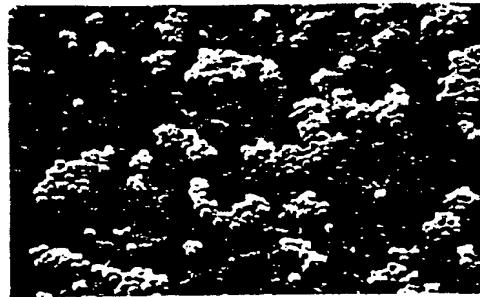
本発明の酢酸ビニル樹脂エマルジョン組成物は、

(1) 粘度の温度依存性が少なく、低温での粘度上昇が著しく低く、作業性がよい。

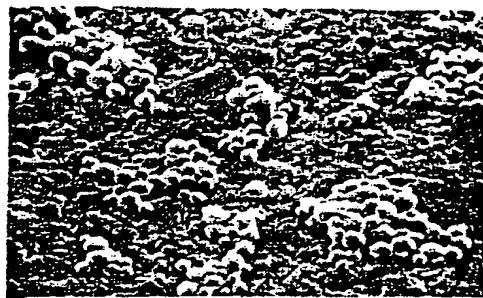
(2) 従来のDOPなどの可塑剤を添加しなくても低温で充分造膜し、その結果得られた皮膜は比



第1図



第2図



第3図